

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

<p>91-041133/06      A85 G01 L03 V05 (A14      TOSH- 23.05.89 A82) TOSHIBA DENSHI DEVI (TOKE )      *JO 2308-892-A 23.05.89-JP-129721 (21.12.90) C09k-11/08 H01j-29/20 Phosphor for colour TV cathode ray tube - has surface coated with silica, zinc silicate, zinc (hydr)oxide C91-017908</p>	<p>A(4-F4, 12-E11A) G(4-A) L(3-C2B)</p>
<p>Full Patentees: Toshiba Denshi Devi; Toshiba KK. Phosphor has a surface coated with at least one inorganic cpd. of silicon dioxide, zinc silicate, zinc hydroxide, aluminium silicate, zinc oxide, aluminium oxide, aluminium hydroxide, zinc sulphide or zinc borate and a copolymer of acrylic acid and methacrylic acid. Pref. the phosphor is treated with the inorganic cpd. first, and then, covered with 0.001-0.3 wt.% copolymer of acrylic acid and methacrylic acid calculated in terms of the phosphor, and dried. USE/ADVANTAGE - The phosphor is used for formation of the fluorescent film on the cathode ray tube for colour TV. Since the surface of the new phosphor is treated by covering with an inorganic compound and a copolymer, the dispersibility of the phosphor in a slurry soln. and pigment adhesion are improved, and the settling velocity of the phosphor in the slurry solution can be improved as well. (8pp)</p>	

© 1991 DERWENT PUBLICATIONS LTD.  
128, Thoebalds Road, London WC1X 8RP, England  
US Office: Derwent Inc., 1313 Dolley Madison Boulevard,  
Suite 401, McLean, VA22101, USA  
Unauthorised copying of this abstract not permitted

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-308892

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)12月21日

C 09 K 11/08  
H 01 J 29/20G 7043-4H  
7525-5C

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑯ 発明の名称 蛍光体およびその処理方法

⑰ 特 願 平1-129721

⑱ 出 願 平1(1989)5月23日

⑲ 発 明 者 若 月 正 神奈川県川崎市幸区堀川町72 株式会社東芝堀川町工場内  
 ⑲ 発 明 者 杉 本 裕 司 神奈川県川崎市幸区堀川町72 株式会社東芝堀川町工場内  
 ⑲ 発 明 者 八 島 博 泰 神奈川県川崎市幸区堀川町72 東芝電子デバイスエンジニアリング株式会社内  
 ⑲ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地  
 ⑲ 出 願 人 東芝電子デバイスエンジニアリング株式会社 神奈川県川崎市幸区堀川町72  
 ⑲ 代 理 人 弁理士 須山 佐一

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

蛍光体およびその処理方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 蛍光体の表面が、二酸化けい素、けい酸亜鉛、水酸化亜鉛、けい酸アルミニウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、硫化亜鉛、亜鉛亜鉛からなる群から選ばれた少なくとも一種の無機化合物およびアクリル酸とメタクリル酸との共重合体で被覆されたことを特徴とする蛍光体。

(2) 蛍光体表面を、二酸化けい素、けい酸亜鉛、水酸化亜鉛、けい酸アルミニウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、硫化亜鉛、亜鉛亜鉛からなる群から選ばれた少なくとも一種の無機化合物で処理し、アクリル酸とメタクリル酸との共重合体を蛍光体に対して0.01～0.3重量%被覆し、乾燥することを特徴とする蛍光体の処理方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## [発明の目的]

(産業上の利用分野)

本発明は、カラーブラウン管に用いられる蛍光体およびその処理方法に関する。

(従来技術)

カラーブラウン管の蛍光膜の形成方法は、通常一般にポリビニルアルコール(PVA)、重クロム酸アンモニウムと界面活性剤を含む水溶液に蛍光体を分散させた蛍光体スラリーを調製し、これをガラスパネルに塗布し、蛍光膜を形成する。しかる後シャドウマスクを通して、紫外線を照射し、照射部分のPVAを硬化させ、次に現像により硬化させた部分以外の蛍光膜を除去し、蛍光体のストライプまたはドットを形成する。

この塗布方法において蛍光体に要求される条件としては、

(1) 緻密なストライプまたはドットの蛍光膜が形成されること。

(2) 混色を生じないこと。

(3) パネルに対する附着力が良いこと。

(4) 顔料付着蛍光体においては、スラリー溶液中での顔料剥離が無いこと。

(5) 十分な蛍光膜厚が得られること(スラリー溶液中で蛍光体の沈降を良くすること)。

などが挙げられる。

最近では高品質の蛍光膜を有するカラーテレビジョンが要求されることから、上記条件を満たす、より優れた蛍光体が望まれている。

現状で要求されるこれらの特性を満足させるため、蛍光体の表面処理に関して種々の改良、開発が行なわれている。

たとえば特開昭54-102299号、特公昭59-8310号には、顔料付着蛍光体を水溶性有機化合物溶液と接触させ分散性を向上させる処理方法が開示されている。

また、特公昭60-21675号、特公昭61-46512号、特公昭62-39186号には、無機化合物を蛍光体表面に付着させて、蛍光体の分散性を向上させる方法が開示されている。

(発明が解決しようとする課題)

- 3 -

に時間を要するという問題があった。

つまり、ある液体中での粒子の分散性と沈降速度とは関連があり、分散性の良い粒子はしばしば小さな沈降速度を示すのである。

これは、粒子の分散性が粒子間の力に関係しており、溶液中での分散性が良い粒子は、粒子間の力が弱く、粒子同士のすべりが良い。そして、粒子が互いに滑って緻密な充填となるため沈降容積率は小さくなる。

この反面、粒子の分散性が良いということは、一般に沈降しにくいことを意味しており、沈降速度は小さくなるのである。

沈降速度を速めるには、粒子同士の結合を強くすれば良いが、これによって粒子同士のすべりが悪くなるため、沈降容積値が大きくなり、疎な充填となるため、蛍光膜の質が低下するという問題があった。

本発明は、このような問題に対処するためになされたもので、スラリー溶液中での蛍光体の顔料剥離が無く、さらに、高い分散性と大きな沈降速

度を用いて蛍光体処理することによって、蛍光体の分散性がある程度は改善される。

しかしながら、市場の高い要求レベルからすれば、まだ不十分である。特に赤色蛍光膜は、一般的に3色目に膜形成される(緑色、青色、赤色の順に塗布される)ため、緑色、青色蛍光膜が先に形成された凸凹の大きいパネル面上に塗布しなければならず、緻密で十分な膜厚の蛍光膜を形成するためには、蛍光体のスラリー溶液中での分散性が良く、顔料剥離の無いことが必要である。

さらに、最近ではカラーブラウン管製造における作業能率向上のため製造インデックスが早くなり、さらには高品質の蛍光膜が要求されることから、蛍光体のスラリー溶液をパネル上に塗布した後、スラリー中での蛍光体の沈降速度がある程度速く、パネルへの蛍光膜形成が迅速に行われることが必要とされる。

しかしながら、上述した方法では沈降速度について考慮されておらず、蛍光膜が形成されるまで

- 4 -

度を併せ持つ蛍光体およびその処理方法を提供することを目的とする。

[発明の構成]

(課題を解決するための手段)

本発明の蛍光体は、蛍光体の表面が、二酸化けい素、けい酸亜鉛、水酸化亜鉛、けい酸アルミニウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、硫化亜鉛、硼酸亜鉛からなる群から選ばれた少なくとも一種の無機化合物およびアクリル酸とメタクリル酸との共重合体で被覆されたことを特徴としている。

また、本発明の蛍光体の処理方法は、蛍光体表面を、二酸化けい素、けい酸亜鉛、水酸化亜鉛、けい酸アルミニウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、硫化亜鉛、硼酸亜鉛からなる群から選ばれた少なくとも一種の無機化合物で処理し、アクリル酸とメタクリル酸との共重合体を蛍光体に対し0.001~0.3重量%被覆し、乾燥することを特徴としている。

本発明の蛍光体は、特定の無機化合物とアクリ

- 5 -

ル酸とメタクリル酸との共重合体によって被覆されている。

上記無機化合物としては、けい酸亜鉛、水酸化亜鉛、二酸化けい素、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、けい酸アルミニウム、酸化亜鉛、硝酸亜鉛などが好ましく、これらを単独で、あるいは 2 種以上の混合物として用いることもできる。

上記無機化合物の被覆量は、用いる無機化合物によって異なるが、通常、0.001 重量%～0.8 重量%であり、好ましくは 0.01 重量%～0.5 重量%である。

無機化合物の被覆量が、0.001 重量%より少ないと本発明の効果が得られず、一方 0.8 重量%を超えると蛍光体の分散性の低下や、蛍光面形成における混色（先に形成したストライプまたはドット蛍光面上に、後から塗布した蛍光体が付着する現象）などの不良が生じ易くなるため好ましくない。

また、上記アクリル酸とメタクリル酸との共重

— 7 —

合されない。一方、0.3 重量%を超えると、被覆後の乾燥工程で蛍光体は硬い塊状態となり粉末に仕上げることが困難となり、さらに蛍光体の pH が非常に酸性側に寄るため、この状態の蛍光体を使用した蛍光体スラリーは露光感度が低下し、好ましくない。

また、本発明の蛍光体の処理方法は、上述した無機化合物で上記蛍光体の表面を被覆した後、さらに、アクリル酸とメタクリル酸との共重合体を、蛍光体に対し 0.001～0.3 重量%被覆し、乾燥することを特徴としている。

このような蛍光体の処理は、たとえば青色蛍光体を用いる場合、以下に述べるような方法によって行われる。

純水中に  $ZnS \cdot Ag_2Cl$  または、顔料付着  $ZnS \cdot Ag_2Cl$  蛍光体を入れ、充分に攪拌する。

次に、この攪拌液中に、一定量の水ガラス溶液を加えて攪拌し、さらにコロイダルシリカを一定量加える。

しかる後にこの水ガラスとコロイダルシリカを

— 9 —

合体は分子量の異なるものが種々挙げられるが、本発明では分子量 800.000 以下のものが好ましい。

これは、分子量 800.000 以上のものは、非常に粘度が高く、取り扱いが困難であるばかりでなく、被覆後得られる蛍光体が固くなり、スラリー中での分散性が悪くなるためである。

なお、一般的に市販されているものであれば、分子量の小さいアクリル酸とメタクリル酸との共重合体でも用いることができる。

さらに、本発明におけるアクリル酸とメタクリル酸との共重合体のモノマー比は、アクリル酸：メタクリル酸 = 9：1～2：8 のものであれば用いることができ、好ましいのはアクリル酸：メタクリル酸 = 7：3 程度である。

このようなアクリル酸とメタクリル酸との共重合体の被覆量は蛍光体に対して 0.001 重量%～0.3 重量%が好ましく、さらに好ましいのは、0.01 重量%～0.1 重量%である。

アクリル酸とメタクリル酸との共重合体の被覆量が 0.001 重量%より少ないと本発明の効果が得

— 8 —

含む溶液中に硫酸亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛などのいずれか 1 つの水溶液を加え、水ガラスと亜鉛の反応によって蛍光体表面にけい酸亜鉛と二酸化けい素を被覆させる。

そして、純水にてこの蛍光体を数回洗浄し、残留イオンを除去した後、次にアクリル酸とメタクリル酸との共重合体を一定量加え、良く攪拌する。

これらを過してケーキ状とし、100～200℃の温度で乾燥する。

乾燥温度は、100℃より低いと十分に乾燥させるのに長い時間を要する。一方、200℃より高くなるとアクリル酸とメタクリル酸との共重合体に変質するため好ましくない。より好ましい温度は 120℃～160℃である。

乾燥後得られた塊状の蛍光体を篩いを通して篩別することにより、本発明の処理を施した蛍光体を得られる。

なお、上述した処理方法は、本発明の一例を示したものであり、上記中のけい酸亜鉛と二酸化けい素表面処理に限定するものではなく、水酸化亜

— 10 —

鉛、酸化亜鉛、二酸化けい素、酸化亜鉛、ほう酸亜鉛、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、けい酸アルミニウムの少なくとも一種以上の無機化合物で表面を被覆した蛍光体についても同様にアクリル酸とメタクリル酸との共重合体で処理を施し、本発明の効果を導くことができる。

また、上述したような処理方法を適用する蛍光体は、青色発光蛍光体、緑色発光蛍光体、赤色発光蛍光体など特に限定はなく、種々の蛍光体を用いることができる。

青色発光蛍光体としては、 $\text{ZnS}/\text{Ag,Cl}$ 、 $\text{ZnS}/\text{Ag,Al}$ 、コバルトアルミニウム顔料被覆  $\text{ZnS}/\text{Ag,Cl}$ 、群青顔料被覆  $\text{ZnS}/\text{Ag,Cl}$ 、群青顔料被覆  $\text{ZnS}/\text{Ag,Al}$  などが例示され、緑色発光蛍光体としては、 $\text{ZnS}/\text{Cu,Au,Al}$ 、 $\text{ZnS}/\text{Cu,Al}$ 、 $(\text{Zn,Cd})\text{S}/\text{Cu,Al}$  などが例示される。

さらに赤色発光蛍光体としては、 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Eu,YVO}_4/\text{Eu}$ 、ベンガラ顔料被覆  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Eu}$  などが例示される。

#### (作 用)

— 1 1 —

で 3 回水洗したのち分子量 4000 のアクリル酸とメタクリル酸との共重合体の 5% 溶液を 200cc 添加し、全量が 1ℓ となるまで純水を加えて 60 分間攪拌した。これを直接吸引濾過しケーキ状態の蛍光体粒子分散体とした後 150℃ にて乾燥した。

乾燥後 400メッシュの篩で篩別することにより  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{S}/\text{Eu}$  蛍光体の表面が 0.022 重量% のけい酸亜鉛で被覆され、約 0.1 重量% のアクリル酸とメタクリル酸との共重合体で被覆された蛍光体を得た。

得られた蛍光体のスラリー溶液中での分散性を測定した。

上記分散性は沈降容積で示した値であり、通常の方法で蛍光体スラリーを作製し、沈降管にその一定量を入れ 20 時間後の沈降している蛍光体の容積を採取したもので、沈降容積 (cc) の値が大きければ分散性が悪いことを示している。

さらに、こうして得た蛍光体のスラリーを、通常のスクリーン方法で陰極線管用にスクリーン加工し、蛍光管を完成した。

— 1 3 —

本発明においては、蛍光体の表面を、適当な無機化合物と、さらにアクリル酸とメタクリル酸との共重合体で被覆している。

このような被覆処理によって、顔料被覆蛍光体においては顔料剥離が減少し、さらに、蛍光体のスラリー溶液中での分散性、沈降速度がともに向上する。

したがって、パネル表面への蛍光膜形成が速やかに行われ、かつ、充分な膜厚を存する緻密で高品質な蛍光膜を得ることができる。

#### (実施例)

以下、本発明の実施例について説明する。

#### 実施例 1

はじめに、 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{S}/\text{Eu}$  蛍光体 1kg を 8ℓ の純水中に分散させる。この分散液に水ガラス (Si を 25% 含む) 3.3cc を加え 20 分間攪拌し、次いで 0.4 モル/ℓ 硫酸亜鉛 ( $\text{ZnSO}_4$ ) 溶液 33cc を加えた後 30 分間攪拌した。

攪拌後、蛍光体を沈降させ、上澄液をデカンテーションにて除去する。次に蛍光体を 10ℓ の純水

— 1 2 —

形成した蛍光膜は、緻密度が高く充分な膜厚を有しており、発光輝度を測定したところ、本発明の処理を行っていない蛍光体による蛍光膜よりも高い発光輝度が得られた。

なお、乾燥温度を 100℃ で 200℃ まで変化しても上記と同様の効果が得られた。

これらの結果を第 1 表に示す。

さらに、本発明の処理方法によって得た上記蛍光体と、アクリル酸とメタクリル酸との共重合体のみで処理した蛍光体、およびけい酸亜鉛のみで処理した蛍光体の 3 種を用いて、それぞれのスラリー溶液を作製し、この一定量を沈降管に充填し、沈降速度を調べた。

この結果を第 2 図に示した。なお、実線は本発明の処理方法による、けい酸亜鉛およびアクリル酸とメタクリル酸との共重合体で表面を被覆した蛍光体、二点斜線はアクリル酸とメタクリル酸との共重合体のみで処理した蛍光体、点線はけい酸亜鉛のみで処理した蛍光体を示している。

また、また軸に沈降時間を、まこ軸に沈降界面

— 1 4 —



の位置を記録した沈降管の目盛りの値を示した。

同図から明らかなように、実験で示した本発明の蛍光体は、沈降界面の移動が他の蛍光体よりも速く、沈降速度が向上していた。

#### 実施例 2

まず、ZnS/Ag<sub>2</sub>Cl 蛍光体 1kg を 8ℓ の純水中に分散させた。この分散液に水ガラス (Si を 25% 含む) 3cc を加え、次いで 10% コロイダルシリカ溶液 10cc を加え、20 分攪拌した。その後、0.4 モル/l 硫酸亜鉛 (ZnSO<sub>4</sub>) 溶液 30cc を加えて 30 分間攪拌し、攪拌後、蛍光体を沈降させ、上澄液をデカンテーションにて除去した。

次に蛍光体を 10ℓ の純水で 3 回水洗したのち分子重量 720,000 のアクリル酸とメタクリル酸との共重合体の 5% 溶液を 20cc 添加し、全量が 1ℓ となるまで純水を加えて 60 分間攪拌した。

これを直接吸引濾過し、ケーキ状態の蛍光体粒子分散体とした後 150℃ にて乾燥した。乾燥後、400 メッシュの篩で篩別することにより、ZnS/Ag<sub>2</sub>Cl 蛍光体の表面を 0.1 重量% の SiO<sub>2</sub> と 0.02

— 15 —

メタクリル酸との共重合体の 5% 溶液 100cc を添加し、全量が 1ℓ となるまで純水を加えてから 60 分間攪拌した。

これを直接吸引濾過し、ケーキ状態の蛍光体粒子分散体とした後、160℃ にて乾燥した。乾燥後、400 メッシュの篩で篩別することにより、ZnS/Cu<sub>2</sub>Al 蛍光体の表面を 0.1 重量% の酸化亜鉛と 0.1 重量% の水酸化亜鉛で被覆し、さらに 0.05 重量% のアクリル酸とメタクリル酸との共重合体で被覆した蛍光体を得られた。

上記処理によって得られた蛍光体のスラリー溶液中での分散性を測定した。

さらに、このスラリーを通常のスラリー方法で陰極線管用パネル上に塗布し、形成した蛍光膜の発光輝度を調べた。

これらの結果を第 1 表に示す。なお、乾燥温度を 100 ~ 200℃ まで変化しても上記と同様の効果が得られた。

#### 実施例 4

ZnS/Cu<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 蛍光体 1kg を 8ℓ の純水中に分散

— 17 —

重量% のけい酸亜鉛で被覆し、さらに 0.01 重量% のアクリル酸とメタクリル酸との共重合体で被覆した蛍光体を得られた。

上記処理によって得られた蛍光体のスラリー溶液中での分散性を測定した。

さらに、このスラリーを通常のスラリー方法で陰極線管用パネル上に塗布し、形成した蛍光膜の発光輝度を調べた。

これらの結果を第 1 表に示す。なお、乾燥温度を 100 ~ 200℃ まで変化しても上記と同様の効果が得られた。

#### 実施例 3

ZnS/Cu<sub>2</sub>Al 蛍光体 1kg を 8ℓ の純水中に分散させた。この分散液に、1% ZnO 分散液 100cc を加え 20 分間攪拌した。次いで、0.4 モル/l 硫酸亜鉛 (ZnSO<sub>4</sub>) 溶液 50cc を加えたのち 20 分間攪拌した。

攪拌後、蛍光体を沈降させ、上澄液をデカンテーションにて除去した。次に蛍光体を 10ℓ の純水で 3 回水洗したのち分子重量 28,000 のアクリル酸と

— 16 —

させた。この分散液に 25% 水ガラス 1.5cc、10% コロイダルシリカ溶液 10cc、50% Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 溶液 3cc を順次加え、20 分間攪拌した。

そして 10% KOH 溶液で pH5.8 に合わせ 30 分間攪拌した。

攪拌後、蛍光体を沈降させ、上澄液をデカンテーションにて除去した。次に蛍光体を 10ℓ の純水で 3 回水洗したのち、分子重量 200,000 のアクリル酸とメタクリル酸との共重合体の 5% 溶液を 40cc 添加し、全量が 1ℓ となるまで純水を加えてから 60 分間攪拌した。

これを直接吸引濾過し、ケーキ状態の蛍光体粒子分散体とした後 150℃ にて乾燥した。乾燥後、400 メッシュの篩で篩別することにより ZnS/Cu<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 蛍光体の表面を 0.1 重量% の二酸化けい素と 0.08 重量% のけい酸アルミニウムで被覆し、さらに 0.02 重量% のアクリル酸とメタクリル酸との共重合体で被覆した蛍光体を得られた。

上記処理によって得られた蛍光体のスラリー溶液中での分散性を測定した。

— 18 —

さらに、このスラリーを通常のスラリー方法で陰極線管用パネル上に塗布し、形成した蛍光膜の発光輝度を調べた。

これらの結果を第1表に示す。

なお、乾燥温度を100～200℃まで変化しても上記と同様の効果が得られた。

#### 実施例5

ゼラチンとアラビアゴム樹脂を接着剤とした群青顔料被覆ZnS/Ag<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>蛍光体1kgを8ℓの純水中に分散させた。この分散液に11%四硼酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)溶液25ccを加え、30分間攪拌した。

次いで、0.4モル/ℓ硫酸亜鉛(ZnSO<sub>4</sub>)溶液30ccを加え、30分間攪拌した。

攪拌後、蛍光体を沈降させ、上澄液をデカンテーションにて除去した。次に、蛍光体を10ℓの純水で3回水洗したのち分子量15,000のアクリル酸とメタクリル酸との共重合体の5%溶液10ccを添加し、全量が1ℓとなるまで純水を加えてから60分間攪拌した。

— 19 —

ス 5ccを添加して十分に攪拌し次いで10%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分散液10ccと、0.4モル/ℓZnSO<sub>4</sub>溶液50ccとを順次加え、30分間攪拌した。

攪拌後、蛍光体を沈降させ、上澄液をデカンテーションにて除去した。

次に蛍光体を10ℓの純水で3回水洗したのち、分子量28,000のアクリル酸とメタクリル酸との共重合体の5%溶液を60cc添加し、全量が1ℓとなるまで純水を加えて60分間攪拌した。これを直接吸引濾過しケーキ状態の蛍光体粒子分散体とした後、150℃にて乾燥した。

乾燥後、400メッシュの篩で篩別することにより、コバルトブルー顔料被覆ZnS/Ag<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>蛍光体の表面が0.1重量%の酸化アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)と0.03重量%のけい酸亜鉛で被覆され、さらに、0.03重量%のアクリル酸とメタクリル酸との共重合体で被覆された蛍光体を得られた。

上記処理によって得られた蛍光体のスラリー溶液中での分散性および顔料剥離率を測定した。

顔料剥離率は、通常蛍光体スラリーを7日間

これを直接吸引濾過し、ケーキ状態の蛍光体粒子分散体とした後100℃にて乾燥した。乾燥後400メッシュの篩で篩別することにより群青顔料被覆ZnS/Ag<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>蛍光体の表面が0.09重量%の硼酸亜鉛で被覆され、0.005重量%のアクリル酸とメタクリル酸との共重合体で被覆された蛍光体を得た。

上記処理によって得られた蛍光体のスラリー溶液中での分散性を測定した。

さらに、このスラリーを通常のスラリー方法で陰極線管用パネル上に塗布し、形成した蛍光膜の発光輝度を調べた。

これらの結果を第1表に示す。

なお、この実施例では、ゼラチンとアラビアゴム樹脂を使用しているため、乾燥温度を100℃以上にすると樹脂が要質するため好ましくない。

#### 実施例6

アクリルエマルジョン樹脂を接着剤とした、コバルトブルー顔料被覆ZnS/Ag<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>蛍光体1kgを8ℓの純水中に分散させた。この分散液に25%水ガ

— 20 —

連続攪拌し、攪拌後のスラリー中での顔料付着蛍光体の顔料剥離率を示している。

さらに、このスラリーを通常のスラリー方法で陰極線管用パネル上に塗布し、形成した蛍光膜の発光輝度を調べた。

これらの結果を第1表に示す。なお、乾燥温度を100～200℃まで変化しても上記と同様の効果が得られた。

#### 実施例7

アクリルエマルジョン樹脂を接着剤としたベンガラ顔料被覆Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/S/Eu蛍光体1kgを8ℓの純水中に分散した。この分散液に10%Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>溶液25ccを加え、希アンモニア水でpH8.5に調節した後、30分間攪拌した。

攪拌後、蛍光体を沈降させ、上澄液をデカンテーションにて除去した。次に蛍光体を10ℓの純水で3回水洗したのち、分子量3000のアクリル酸とメタクリル酸との共重合体の5%溶液60ccを添加し、全量が1ℓとなるまで純水を加えて60分間攪拌した。

— 21 —

21

これを直接吸引濾過し、ケーキ状態の蛍光体粒子分散体とした後、150℃にて乾燥した。

乾燥後、400メッシュの篩で篩別することによりベンガラ被覆Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Eu蛍光体の表面を0.05重量%の水酸化アルミニウムで被覆され、0.3重量%のアクリル酸とメタクリル酸との共重合体で被覆された蛍光体を得られた。

上記処理によって得られた蛍光体のスラリー溶液中での分散性および顔料剥離率を測定した。

さらに、このスラリーを通常のスラリー方法で陰極線管用パネル上に塗布し、形成した蛍光膜の発光輝度を調べた。

これらの結果を第1表に示す。

なお、乾燥温度を100～200℃まで変化しても上記と同様の効果が得られた。

#### 実施例8

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Eu 蛍光体 1kgを8ℓの純水中に分散させた。次に0.4モル/ℓ硫酸亜鉛(ZnSO<sub>4</sub>)溶液20ccを加え、良く攪拌した。

さらに、多硫化アンモニウム液(市販品)を4

- 23 -

cc加えて、30分間攪拌した。

攪拌後、蛍光体を沈降させ、上澄液をデカンテーションにて除去した。次に蛍光体を10ℓの純水で3回水洗したのち分子量21,000のアクリル酸とメタクリル酸との共重合体の5%溶液を50cc添加し、全量が1ℓとなるまで純水を加えて60分間攪拌した。これを直接吸引濾過しケーキ状態の蛍光体粒子分散体とした後、150℃にて乾燥した。

乾燥後400メッシュの篩で篩別することによりY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Eu蛍光体の表面が0.06重量%の硫化亜鉛で被覆され、0.025重量%のアクリル酸とメタクリル酸との共重合体で被覆された蛍光体を得た。

得られた蛍光体のスラリー溶液中での分散性を測定した。

さらに、このスラリーを通常のスラリー方法で陰極線管用パネル上に塗布し、形成した蛍光膜の発光輝度を調べた。これらの結果を第1表に示す。

なお、乾燥温度を100～200℃まで変化しても上記と同様の効果が得られた。

第1表において、発光輝度は各実施例で用いた

- 24 -

蛍光体の本発明による処理を行っていない蛍光体を基準として比較した値である。

また、分散性および顔料剥離は、各実施例の結果と、それぞれの実施例に対する本発明による処理を行っていない比較例の結果とを並べて示した。

(以下空白)

第 1 表

実施例	発光輝度 (%)	分散性 (cc)	顔料剥離 (%)
1	110	2.6/3.2	-
2	107	3.0/4.0	-
3	111	3.1/3.9	-
4	109	3.2/4.0	-
5	112	3.5/4.5	10/50
6	108	3.3/4.2	7/40
7	110	2.9/3.5	2/20
8	110	2.7/3.3	

- 25 -

- 26 -

以上の結果から明らかなように、本発明において、述べた無機化合物とアクリル酸とメタクリル酸との共重合体とを上記の範囲内の被覆量で組み合わせることにより、その単独処理では得られなかった特性改良の結果が得られた。

すなわち、蛍光体のスラリー溶液中での分散性および顔料付着性がより一層向上するとともに、蛍光体スラリー中での蛍光体沈降速度が向上した。

特に、スラリー溶液中での蛍光体沈降速度が速くなることによって、パネル上にスラリーを塗布して蛍光膜を形成する際、緻密で十分な膜厚を有し、発光輝度の高い高品質の蛍光膜を短時間で形成することができた。

#### 〔発明の効果〕

本発明の蛍光体は、述べた無機化合物と、さらにアクリル酸とメタクリル酸との共重合体で、蛍光体表面が被覆処理されている。

このため、蛍光体のスラリー溶液中での分散性および顔料付着性を向上させ、かつスラリー溶液中での蛍光体沈降速度を向上させることができる。

— 27 —

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Eu蛍光体を用いたスラリー溶液中の蛍光体の沈降速度を比較したグラフである。たて軸に沈降時間を、よこ軸に沈降界面の位置を示してある。

なお、実線は本発明の処理方法による、けい酸亜鉛およびアクリル酸とメタクリル酸との共重合体で表面を被覆した蛍光体、二点斜線はアクリル酸とメタクリル酸との共重合体のみで処理した蛍光体、点線はけい酸亜鉛のみで処理した蛍光体を表している。

出願人 株式会社 東芝  
同 東芝電子デバイス  
エンジニアリング株式会社  
代理人 弁理士 須山 佐一

— 28 —

